

Primljen / Received: 25.3.2015.

Ispravljen / Corrected: 26.8.2015.

Prihvaćen / Accepted: 21.3.2016.

Dostupno online / Available online: 10.4.2016.

Analiza mogućnosti primjene produkta pirolize kao zamjene za bitumen u asfaltnim mješavinama

Autori:



Lidija Avsenik, dipl.ing.građ.
Kemijski institut Ljubljana
lidija.avsenik@ki.si



Dr.sc. Marjan Tušar, dipl.ing.kem.
Kemijski institut Ljubljana
marjan.tusar@ki.si

Prethodno priopćenje

[Lidija Avsenik, Marjan Tušar](#)

Analiza mogućnosti primjene produkta pirolize kao zamjene za bitumen u asfaltnim mješavinama

Novе vrste veziva se proizvode kako bi se smanjila upotreba sirove nafte. Ispitivanje je provedeno s ciljem analize proizvoda pirolitičkog spaljivanja i njegove mješavine s bitumenom, kao moguće zamjene za bitumen. Kao kontrolni bitumen korišten je cestograđevni bitumen 70/100. Uobičajenim ispitivanjima utvrđena su mehanička svojstva kontrolnog bitumena, proizvoda pirolize i njihovih mješavina. Rezultati ispitivanja pokazuju da se proizvod pirolize može primjenjivati kao zamjena za bitumen ili, u prikladnom omjeru, kao dodatak bitumenu.

Ključne riječi:

bitumen, piroliza, otpadne gume, plastični otpad

Preliminary report

[Lidija Avsenik, Marjan Tušar](#)

Analysis of possible use of pyrolytic products as binders in asphalt mixes

New binders are produced in order to reduce dependence on crude oil. This study aims to evaluate pyrolytic products and their blends with bitumen, as a possible substitution for bitumen. Bitumen of the penetration grade 70/100 was used as a matrix for the blends. Standard test were conducted in order to determine mechanical properties of the reference bitumen, pyrolytic products, and their blends. The results obtained during this study indicate that pyrolytic products can be used as a substitution for bitumen originating from crude oil or, in proper proportions, as an additive to that bitumen.

Key words:

bitumen, pyrolysis, scrap tyres, plastic waste

Vorherige Mitteilung

[Lidija Avsenik, Marjan Tušar](#)

Analyse der Anwendungsmöglichkeiten von Pyrolyseprodukten als Binder in Asphaltmischungen

Neue Arten von Bindemitteln werden hergestellt, um die Anwendung von Rohöl zu verringern. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um Produkte pyrolytischer Zersetzung und ihre Mischungen mit Bitumen als möglichen Ersatz für Bitumen zu analysieren. Als Kontrollbitumen wurde Straßenbaubitumen 70/100 angewandt. Durch herkömmliche Prüfungen wurden die mechanischen Eigenschaften des Kontrollbitumens sowie der Pyrolyseprodukte und ihrer Mischungen ermittelt. Die Resultate zeigen, dass Pyrolyseprodukte als Ersatz für Bitumen, oder in entsprechendem Anteil als Zusatz zu Bitumen, angewandt werden können.

Schlüsselwörter:

Bitumen, Pyrolyse, Altreifen, Plastikabfall

1. Uvod

Iako vezivo čini najmanji dio asfaltne mješavine, njegova je uloga vrlo značajna. Vezivo utječe na svojstva asfaltne mješavine pri niskim i visokim temperaturama [1], osjetljivost na vlagu [2] i trajnost. Bitumen se najčešće koristi kao vezivo u asfaltnoj mješavini. U Europi je, posljednjih nekoliko godina njegova upotreba u padu. Bitumen, koji se proizvodi destilacijom sirove nafte, predstavlja 3 do 4 % ukupne rafinerijske proizvodnje. Od približno 1300 vrsta sirove nafte, samo se 10 % može iskoristiti za proizvodnju bitumena koji zadovoljava inženjerske uvjete za krajnjeg korisnika [3]. Zbog povećanih zahtjeva za različitim vrstama goriva, samo je mali udio sirove nafte namijenjen proizvodnji bitumena. To su glavni razlozi nedavnog povećanja cijene bitumena [4].

U posljednjih nekoliko godina istraživači pokušavaju pronaći prikladnu zamjenu za bitumen u asfaltnoj mješavini. Kao izravan rezultat njihovih nastojanja proizvedeno je nekoliko zamjenskih veziva iz različitih sirovina, primjerice biomasa (poljoprivredni otpad, drveni otpad [5]), drvo [6, 7], stajski gnoj [8], jestivo ulje [9, 10]. Zamjenska veziva koja se proizvode od organskih spojeva nazivaju se bioveziva [5], a primjenjuju se kao potpuna ili djelomična zamjena za bitumen, ili kao aditiv (primjerice kao sredstvo za revitalizaciju bitumena [11]). Bioveziva imaju manju viskoznost [12], a asfaltne mješavine u koje se dodaju imaju poboljšana svojstva pri niskim i visokim temperaturama [6, 13, 14]. Proizvodi pirolize ispitani u ovom radu, dobiveni su pirolizom istrošenih automobilskih guma i plastičnog otpada.

Svake se godine u Europi proizvodi sve više otpada. Njegova je ukupna količina u zemljama Europske unije (28 članica) iznosila 2012. godine 2,52 milijarde tona, od čega se 18,6 milijuna tona odnosi na plastični otpad [15]. Tijekom 2010. u Europi je prikupljeno 3,3 milijuna tona otpadnih guma (zemlje članice EU, Norveška i Švicarska). Većina otpadnih guma ponovo se upotrebljava kao materijal ili kao izvor energije. Međutim, i dalje 157 000 tona otpadnih guma ostaje na različitim odlagalištima [16].

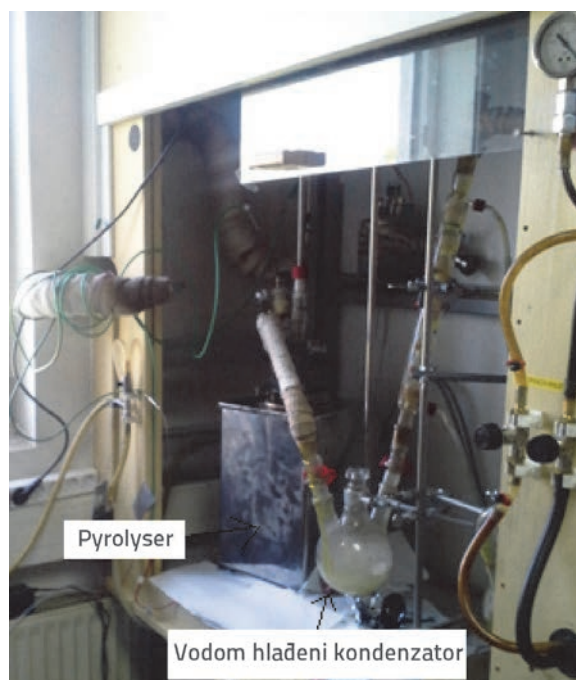
Pravilnik o gospodarenju otpadom u Europskoj uniji nalaže njegovu ponovnu upotrebu, recikliranje, ili kao zadnju opciju - preraživanje [17]. To je glavni razlog zašto je otpad u ovom ispitivanju primijenjen kao sirovina za proizvodnju novog materijala. Novi materijal nastao je pirolizom plastičnog otpada i automobilskih guma. Sljedeći korak bila je analiza mogućnosti primjene proizvoda pirolize kao potpune ili djelomične zamjene za bitumensko vezivo. Treća opcija je bila primjena dobivenog proizvoda kao aditiva u bitumenu. Također je istraženo poboljšava li se prionljivost agregata i veziva ako se kao aditiv bitumenu doda proizvod pirolize. Ispitana su fizikalna svojstva proizvoda pirolize koja su potom uspoređena sa svojstvima kontrolnog bitumena.

2. Materijali i metode

2.1. Materijali

Proizvodi pirolize (oznake PP1 i PP2) dobiveni su spaljivanjem automobilskih guma i zanemarivog udjela plastičnog otpada.

Proizvodi su generirani kondenzacijom pare u šaržnom reaktoru, a izloženi su procesu pirolize na 450 °C. Pare koje izlaze iz reaktora pri temperaturi od 370 °C hlade se i potom kondenziraju pri 260 °C. Gotov proizvod se ekstrahira iz kondenzatora i potom hladi. Ponavljanjem postupka, s manjim promjenama, dobivena su dva proizvoda, označena kao PP1 i PP2. Jedina je razlika među njima ta što je piroliza proizvoda PP2 trajala duže od PP1. Slika 1. prikazuje laboratorijsku opremu za pirolizu.



Slika1. Laboratorijska opremu za pirolizu

Cestograđevni bitumen 70/100 (B70/100), proizvođača MOL (Mađarska) primijenjen je kao kontrolni bitumen u ispitivanju. Bitumen je pomiješan s proizvodima pirolize PP1 i PP2. Sve su mješavine pripremljene u laboratoriju dodavanjem kontrolirane količine proizvoda PP1 i PP2 bitumenu. Mješavine bitumena i PP (proizvoda pirolize) pripremljene su miješanjem dviju komponenti u omjerima 1:1 i 9:1. Mješavine su težile 100 g; u prvom slučaju sadrže 50 g PP i 50 g bitumena, odnosno u drugom slučaju 90 g bitumena i 10 g PP. Proces miješanja započeo je zagrijavanjem komponenti do ciljane temperature miješanja tijekom 60 min, te izlivanja mješavina u manje kalupe. Dvije komponente su ručno miješane 60 sekundi kako bi se dobila jednolika mješavina. Mješavine su izlivena u kalupe i prije ispitivanja ohlađene na 5 °C. Mješavina 1 se sastoji od bitumena i proizvoda PP1, a mješavina 2 se sastoji od bitumena i proizvoda PP2.

Kako bi se ispitala adhezija između veziva i agregata, korišten je agregat frakcija 8/11 iz pozajmišta u Bleiburgu, u Austriji. Usvojena je pretpostavka da je agregat silikatnog podrijetla. Ispitani uzorci kao i udjeli pojedine komponente u mješavini prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Ispitani uzorci

Uzorak	Udio bitumena B 70/100 [%]	Udio proizvoda pirolize [%]
Bitumen B 70/100	100	0
PP 1	0	100
Mješavina 1 (9:1)	90	10
Mješavina 1 (1:1)	50	50
PP 2	0	100
Mješavina 2 (9:1)	90	10
Mješavina 2 (1:1)	50	50

2.2. Metode

Karakteristike uzoraka određene su konvencionalnim metodama koje se uobičajeno primjenjuju prilikom ispitivanja bitumenskih mješavina u skladu s europskim standardima. Određena je penetracija, točka razmekšanja, duktilnost i točka loma po Fraassu te je provedena usporedba svojstava bitumena, proizvoda pirolize i njihovih mješavina.

2.2.1. Gustoća

Gustoća uzoraka je određena piknometrom s kapilarnim čepom u skladu s normom EN ISO 3838:2004 [22].

2.2.2. Viskoznost i temperatura miješanja

Viskoznost veziva kao i temperatura miješanja određene su u rotacijskom viskozimetru Hakke RS50.

2.2.3. Penetracija

Kako bi se odredila konzistencija uzoraka i njihovih mješavina, provedeno je ispitivanje penetracije iglom, prema normi EN 1426:2007 [18]. Standardna igla, opterećena utegom mase 100 g, vertikalno prodire u uzorak veziva 5 sekundi pri temperaturi od 25 °C. Rezultati ispitivanja predstavljaju penetraciju u desetinkama milimetra.

2.2.4. Točka razmekšanja

Kako bi se odredila svojstva razmekšanja veziva, primijenjena je metoda "prsten-kuglica" u skladu s normom EN 1427:2007 [19]. Mjedeni prsten se puni vezivom i postavlja u kupelj, a na sredinu uzorka stavlja se čelična kuglica propisane veličine i mase. Kupelj se zagrijava pri čemu bitumen omekša te kuglica i bitumen počnu tonuti. Točka razmekšanja je temperatura pri kojoj kuglica i bitumen postignu deformaciju od $25 \pm 0,4$ mm.

2.2.5. Točka loma po Fraassu

Ispitivanjem točke loma po Fraassu određuje se osjetljivost veziva na niske temperature, prema normi EN 12593:2007

[20]. Uzorak veziva se u određenoj debljini nanosi na metalnu ploču te se potom hladi i savija pod točno određenim uvjetima. Temperatura pri kojoj se pojavi prva pukotina naziva se točka loma po Fraassu.

2.2.6. Ispitivanje vlačnih svojstava

Vlačna svojstva veziva su određena metodom prisilne duktilnosti u skladu s normom EN 13589:2008 [21]. Vezivo se izlijeva u kalup te se dobiveni uzorci izlažu razvlačenju propisanom brzinom pri temperaturi od 25 °C, do duljine razvlačenja 1170 mm. Ako se uzorci slome prije traženog istežanja, pojavljuje se krti lom.

2.2.7. Prionljivost agregata i veziva

Zadnje ispitivanje je provedeno kako bi se odredila Prionljivost između agregata i veziva u skladu s normom EN 12697-11:2012 [23]. Prionljivost je određena vizualnim pregledom agregata čija su zrna obavijena vezivom, nakon izlaganja mehaničkom miješanju u vodi. Stupanj obavijenosti vezivom je određen prosječnim udjelom površine zrna agregata koja su prekrivene vezivom (izraženo u postotcima).

3. Rezultati i razmatranje

3.1. Gustoća

Prvo svojstvo koje je bilo određeno jest gustoća kontrolnog bitumena i proizvoda pirolize. Rezultati ispitivanja, prikazani u tablici 2., pokazuju da uzorci PP1 i PP2 imaju veću gustoću od bitumena.

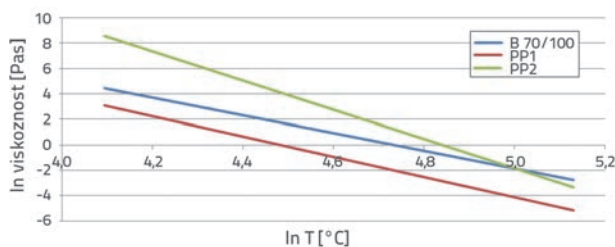
Tablica 2. Gustoća kontrolnog bitumena i proizvoda pirolize

Uzorak	Gustoća [g/ml]
Bitumen B 70/100	1,0170
PP 1	1,0905
PP 2	1,1300

3.2. Viskoznost i temperatura miješanja

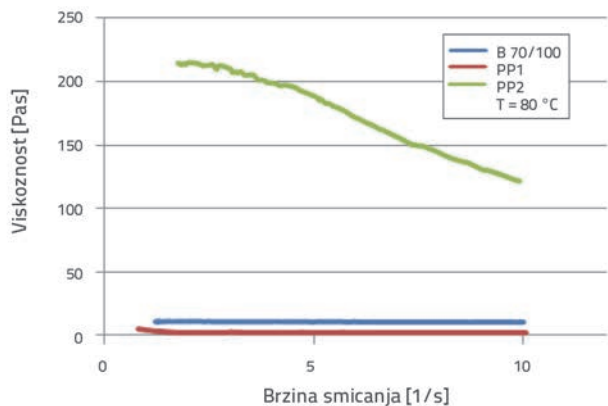
Kako bi se utvrdila temperatura miješanja proizvoda pirolize, izmjerena je viskoznost primjenom rotacijskog reometra Haake RS50. Temperature miješanja i zbijanja asfaltnih mješavina su određene pri većim temperaturama u odnosu na običan dijagram asfaltno viskoznosti i temperature, pri $0,170 \pm 0,02$ Pas odnosno $0,280 \pm 0,03$ Pas [24]. Metoda rotacijskog viskozimetra je vrlo prikladna za određivanje viskoznosti jer omogućuje ispitivanje različitih vrsta veziva pri različitim temperaturama [25]. Viskoznost je sposobnost neke tekućine da se odupire tečenju. Stoga veziva s većom viskoznošću teže protječu, a veziva s nižom viskoznošću ponašaju se kao u stanju Newtonove tekućine [11].

Temperatura miješanja bitumena B70/100 je $T_{B70/100_{mix}} = 124,1$ °C, dok za uzorak PP1 iznosi $T_{PP1_{mix}} = 92,6$ °C, a za uzorak PP2 iznosi $T_{PP2_{mix}} = 133,1$ °C. Slika 2. prikazuje dijagram na kojem se može vidjeti ovisnost viskoznosti i temperature za kontrolni bitumen B70/100 i za proizvode pirolize PP1 i PP2. Nagib krivulja oba proizvoda pirolize, PP1 i PP2, veći je nego nagib krivulje kontrolnog bitumena. Dobiveni rezultati su suprotni od očekivanih, budući da su Airey i suradnici u svojim istraživanjima zaključili da sintetičko vezivo ima manji nagib krivulje u usporedbi s nagibom krivulje bitumena proizvedenog od sirove nafte [26]. Veći nagib krivulje upućuje na uži temperaturni raspon primjenjivosti te veću osjetljivost bitumena na promjenu viskoznosti s promjenom temperature [27].

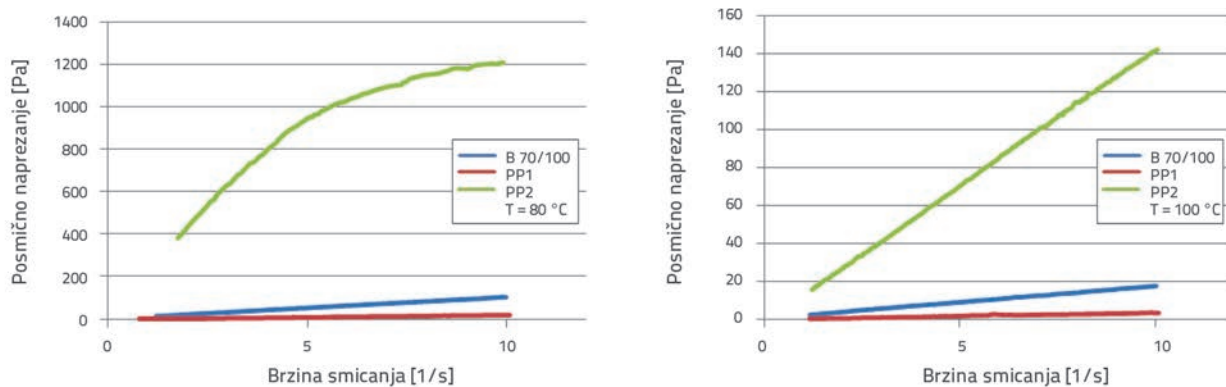


Slika 2. Viskoznost pri različitim temperaturama

Viskoznost je podložna promjeni zbog različitih uvjeta, od kojih su najznačajniji temperatura i brzina smicanja. Na slici



Slika 3. Krivulje odnosa viskoznosti i brzine smicanja ispitanih materijala pri temperaturama od 80 °C (lijevo) i 100 °C (desno)



Slika 4. Krivulje odnosa posmičnog naprezanja i brzine smicanja ispitanih materijala pri temperaturama od 80 °C (lijevo) i 100 °C (desno)

2. Heukelomov dijagram prikazuje povezanost viskoznosti i temperature. Kao što je prije spomenuto, viskoznost ovisi i o brzini smicanja. Slika 3. prikazuje ovisnost brzine smicanja i viskoznosti.

Na slici 3.a može se vidjeti da se bitumen i PP1, pri temperaturi od 80 °C i brzini smicanja u rasponu od 0 do 10 1/s, ponašaju kao idealne viskozne tekućine. To znači da je viskoznost idealnih tekućina (ili Newtonovih tekućina) neovisna o smicanju. Viskoznost PP2 je ovisna o brzini smicanja, te se smanjuje s povećanjem brzine smicanja. Takve se tekućine nazivaju pseudoplastične tekućine. Slika 3.b prikazuje ovisnost brzine smicanja i viskoznosti pri temperaturi $T = 100$ °C. Pri toj se temperaturi bitumen B70/100 kao i oba proizvoda pirolize PP1 i PP2 ponašaju kao idealne viskozne tekućine, odnosno njihova viskoznost ne ovisi o brzini smicanja.

Slika 4. prikazuje krivulje odnosa posmičnog naprezanja i brzine smicanja ispitanih uzoraka s obzirom na prethodno razmatrane temperature. Pri nižoj temperaturi, kad je $T = 80$ °C (lijevo), krivulje odnosa posmičnog naprezanja i brzine smicanja prikazuju idealno viskozno ponašanje bitumena B70/100 i PP1, te pseudoplastično ponašanje PP2. Pri temperaturi $T = 100$ °C (desno), krivulje odnosa posmičnog naprezanja i brzine smicanja prikazuju idealno viskozno ponašanje svih ispitanih materijala. Time su potvrđeni zaključci doneseni temeljem krivulja odnosa viskoznosti i brzine smicanja.

3.3. Penetracija

Rezultati ispitivanja penetracije prikazani su u tablici 3. Vrijednost penetracija kontrolnog bitumena iznosi 80 (1/10 mm), za PP1 iznosi 125,3 (1/10 mm), a za PP2 dobivena je vrijednost penetracije 13,3 (1/10 mm). Dodavanjem različitih udjela PP1 bitumenu, povećana je vrijednost penetracije mješavine, odnosno možemo zaključiti da je PP1 omekšao bitumen. Mješavina 1, pripremljena u omjeru 1:1, imala je najveću vrijednosti penetracije, 140,7 (1/10 mm). Penetracija mješavine bila je veća od penetracije komponenata od kojih je mješavina sastavljena. Obično se miješanjem dvaju bitumena različitih vrijednosti penetracije dobije bitumen čija je vrijednost penetracije prosječna vrijednost penetracija sastavnih bitumena [28]. Međutim, u ovom slučaju ne miješaju se dva bitumena, nego bitumen i proizvod pirolize. Jedno od mogućih objašnjenja za dobivene rezultate je taj da uzorak PP1 ima nižu temperaturu staklastog prijelaza u odnosu na bitumen (što odgovara vrijednostima točke razmekšanja). Odabrani udio PP1 i bitumena u mješavini 1 (1:1) snižava temperaturu staklastog prijelaza mješavine, što objašnjava njeno omekšavanje [28]. Mješavine bitumena i PP2 imaju slične vrijednosti penetracije (75,9 i 73,1 desetinka milimetra), što znači da udio proizvoda pirolize u mješavini nije utjecao na rezultate.

Bilo je očekivano da će PP1 zbog svoje visoke vrijednosti penetracije omekšati bitumen, odnosno da će dodavanjem PP2 zbog svoje niske vrijednosti penetracije bitumen postati tvrdi. Rezultati su potvrdili očekivanja autora ovog istraživanja, ali su u suprotnosti sa zaključcima koje su naveli Chaala i suradnici [29]. Nakon 14 dana dubina se penetracije smanjila na svim uzorcima, osim za PP2, čija se vrijednost penetracije povećala. Vrijednosti penetracije mješavina napisane u zagradama dobivene su proračunom u skladu s normom EN 13108- 1:2006/AC 2008 [30], a izračunane su prema izrazu (1):

$$\log(\text{pen}_m) = \frac{B_0}{100} \log(\text{pen}_0) + \frac{B_{PP}}{100} \log(\text{pen}_{PP}) \quad (1)$$

gdje su:

B_0, B_{PP} - postotci bitumena i proizvoda pirolize u mješavini

$\text{pen}_0, \text{pen}_{PP}, \text{pen}_m$ - vrijednosti penetracija bitumena, proizvoda pirolize i mješavine.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja penetracije

Uzorak	Dubina penetracije [1/10 mm]	Dubina penetracije nakon 14 dana [1/10 mm]
Bitumen B 70/100	80,0	-
PP 1	125,3	109,2
Mješavina 1 (9:1)	89,8 (80,9)	73,2
Mješavina 1 (1:1)	140,7 (106,1)	134,4
PP 2	13,3	16,0
Mješavina 2 (9:1)	75,9 (79,6)	66,2
Mješavina 2 (1:1)	73,1 (76,5)	68,0

Usporedba rezultata dobivenih mjerenjem i proračunom pokazuje da se dobiveni rezultati ne podudaraju za mješavine koje sadrže PP1, dok su za mješavine koje sadrže PP2 dobivene slične vrijednosti, iako je razlika u vrijednostima penetracije kontrolnog bitumena i PP2 mnogo veća od razlike vrijednosti kontrolnog bitumena i PP1.

3.4. Točka razmekšanja

Točka razmekšanja određuje temperaturu pri kojoj vezivo prelazi u tekuće stanje. Ona također može biti indikator veće vjerojatnosti deformacije asfaltnog kolnika uslijed visokih temperatura. Temperaturna osjetljivost asfalta je relativno niska kada je točka razmekšanja visoka [26]. Rezultati ispitivanja točke razmekšanja prikazani su u tablici 4. Točka razmekšanja za PP1 je niža, a za PP2 viša od točke razmekšanja kontrolnog bitumena. Točke razmekšanja mješavina bitumena i proizvoda pirolize slične su vrijednostima koje su dobivene za kontrolni bitumen. To vrijedi i za mješavine s omjerom 1:1. Chaala i suradnici [29] također su dobili slične rezultate prilikom ispitivanja točke razmekšanja mješavina. Točke razmekšanja mješavina prikazane u zagradama u tablici 4. dobivene su proračunom u skladu s [30], a izračunane su prema izrazu:

$$T_{R\&B,m} = \frac{B_0}{100} T_{R\&B,m} + \frac{B_{PP}}{100} T_{R\&B,PP} \quad (2)$$

gdje su:

B_0, B_{PP} - udjeli bitumena i proizvoda pirolize u mješavini

$T_{R\&B,0}, T_{R\&B,PP}, T_{R\&B,m}$ - temperature točki razmekšanja bitumena, proizvoda pirolize i mješavine.

Dobiveni se rezultati, kao i kod ispitivanja penetracije, bolje poklapaju za mješavine koje sadrže PP2 u odnosu na one koje sadrže PP1.

3.5. Točka loma po Fraassu

Rezultati ispitivanja točke loma (Fraass) prikazani u tablici 4. pokazuju da proizvod pirolize ima lošija svojstva pri niskim temperaturama negoli bitumen, ali svojstva njihovih mješavina s bitumenom slična su svojstvima bitumena. Svi rezultati ispitivanja mješavina bitumena i proizvoda pirolize pokazuju

Tablica 4. Točka razmekšanja i točka loma po Fraass-u

Uzorak	Točka razmekšanja [°C]	Točka loma po Fraassu [°C]
Uzorak B 70/100	47,6	-17
PP 1	39,6	-8
Mješavina 1 (9:1)	45,7 (47,4)	-16
Mješavina 1 (1:1)	46,6 (47,1)	-14
PP 2	75,1	+7
Mješavina 2 (9:1)	46,9 (47,5)	-17
Mješavina 2 (1:1)	49,2 (48,4)	-11

slična odstupanja od očekivanih vrijednosti. Svojstva mješavina pokazuju da se one ne ponašaju kao mješavine dvaju fluida bez interakcije. Nadalje, može se uočiti da se proizvodi pirolize PP1 i PP2, kada se dodaju bitumenu u manjim količinama, ponašaju kao plastifikatori [31], smanjujući viskoznost mješavine i povećavajući njenu fluidnost.

3.6. Ispitivanje vlačnih svojstava

Svi ispitivani uzorci imaju slaba ili gotovo nikakva vlačna svojstva. Rezultati ispitivanja su prikazani u tablici 5. Samo je kontrolni bitumen ispitivan razvlačenjem do maksimalne duljine. Uzorak PP1 i njegove mješavine imale su veću duljinu razvlačenja nego uzorak PP2 i njegove mješavine. Najveća je sila izmjerena na uzorku PP2 koji se slomio pri najmanjoj duljini razvlačenja od 4,1 cm, što znači da je uzorak PP2 najlomljiviji od svih ispitanih uzoraka. To također potvrđuje i zaključke donesene na temelju rezultata ispitivanja točke loma po Fraassu.

Očekivalo se da će proizvodi pirolize imati bolja vlačna svojstva. Pretpostavka je da proces pirolize potpuno mijenja sastav

otpadnih guma. Rezultati za mješavine 1, omjera 1:1, nisu potvrdili očekivanja. Nakon što su ispitani bitumen B 70/100 i proizvod pirolize PP1, pretpostavljeno je da bi njihova mješavina mogla imati duljinu razvlačenja barem kao uzorak PP1. Moguće objašnjenje rezultata je to da interakcija bitumena i proizvoda pirolize mijenja mješavinu. Kohezija mješavine je niža od kohezije materijala od kojih je mješavina pripremljena.

3.7. Prionljivost agregata i veziva

Sastav agregata koji se koriste za cestovne kolnike značajno varira od agregata koji su pretežno silikatnog do onih koji su u potpunosti karbonatnog podrijetla [30]. Prije ispitivanja, agregat je ispran kako bi se odstranile sve čestice prašine s njegove površine. Agregati su vrlo heterogeni. Iako su agregati klasificirani kao vapnenac, granit ili šljunak, svaki od tih materijala može biti sastavljen od različitih minerala. Ta različitost u kemijskom i fizikalnom sastavu očituje se u ponašanju agregata u adheziji. Moramo biti svjesni da vrsta i sastav agregata imaju značajniji utjecaj na adheziju i prijanjanje negoli samo vezivo [31].

Tablica 5. Vlačna svojstva mješavine

Uzorak	Sila [N]	Duljina razvlačenja [cm]	Energija [J/cm ²]
Bitumen B 70/100	1,1	117,0	0,1
PP 1	0,3	97,02	0,0
Mješavina 1 (9:1)	0,7	88,21	0,0
Mješavina 1 (1:1)	0,5	39,99	0,0
PP 2	72,7	4,1	2,4
Mješavina 2 (9:1)	1,2	45,4	0,1
Mješavina 2 (1:1)	1,2	30,1	0,0

Tablica 6. Prionljivost agregata i veziva

Uzorak	0 [h]	6 [h]	24 [h]	48 [h]	72 [h]
Bitumen B 70/100	100	90	70	40	30
Mješavina 1 (1:1)	100	90	80	55	45
PP 1	100	95	90	70	50
Mješavina 2 (1:1)	100	95	85	70	50
PP 2	100	95	60	40	25



Slika 5. Prionljivost između bitumena (lijevo), mješavine 1, omjera 1:1 (u sredini), uzorka PP1 (desno) i agregata 72 sata nakon ispitivanja prema EN 12687-11

Rezultati prionljivosti agregata i veziva prikazani su u tablici 6. Prionljivost bitumena je usporediv s prionljivošću PP2, PP1 i mješavine imaju slične rezultate, koji su bolji od rezultata PP2 i bitumena. Rezultati su također prikazani i na slici 5. Razlike u količini veziva koji obavija zrna agregata pojavljuju se nakon 24 sata. Na kraju ispitivanja, mješavina i PP1 prekrivaju 45 do 50 % agregata. Ta je vrijednost gotovo dva puta veća od rezultata dobivenih za bitumen i PP2 (25 do 30 %). Slika 5. prikazuje rezultate ispitivanja nakon 72 sata. Kao što je već prije objašnjeno, miješanje bitumena i proizvoda pirolize smanjuje koheziju mješavine, stoga su za mješavine dobivene niže vrijednosti duktilnosti. Nakon pregleda rezultata ispitivanja prionljivosti, može se pretpostaviti da mješavina ima bolju adheziju nego bitumen i uzorak PP2.

4. Zaključak

U radu je opisano ispitivanje proizvoda pirolize kao moguće zamjene za veziva proizvedena iz sirove nafte. Ispitana su dva različita proizvoda pirolize, s napomenom da je prvi proizvod bio

mekši od drugoga. Proizvod pirolize PP1 prikladna je zamjena za bitumen jer ima slična ili čak bolja mehanička svojstva. Glavni mu je nedostatak manji temperaturni raspon primjenjivosti, budući da ima nižu točku razmekšanja i veću vrijednost točke loma Fraassu u odnosu na kontrolni bitumen. Proizvod pirolize PP2 je previše tvrd da bi se primijenio kao zamjena za bitumen. PP2 ima najvišu vrijednost točke razmekšanja, ali i najvišu vrijednost točke loma po Fraassu. Proizvod pirolize se može primijeniti kao djelomična zamjena za bitumen (mješavina sadrži 50 % proizvoda pirolize). U tom slučaju mješavine imaju slična svojstva kao bitumen, te bolja svojstva prionljivosti s agregatom u odnosu na kontrolni bitumen. Učinci smanjene viskoznosti i poboljšanja prionljivosti agregata i veziva upućuju na mogućnost primjene proizvoda pirolize kao sredstava za revitalizaciju. Utjecaj smanjenja kohezije mješavina može biti problematično u daljnjim istraživanjima. Da bi se prikupilo više informacija, potrebno je provesti i ispitivanja asfaltnih mješavina koje sadrže proizvod pirolize. Osim smanjenja ovisnosti o upotrebi sirove nafte, proizvodi pirolize mogu imati pozitivan učinak na okoliš jer se dobivaju od otpadnih materijala.

LITERATURA

- [1] Isacsson, U., Zeng, H.: Relationships between bitumen chemistry and low temperature behavior of asphalt, *Construction and Building Materials*, 11 (1997) 2, pp. 83-91, [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(97\)00008-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(97)00008-1).
- [2] Airey, G.D., Collop, A.C., Zoorob, S.E., Elliot, R.C.: The influence of aggregate, filler and bitumen on asphalt mixture moisture damage, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), pp. 2015-2024, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.009>.
- [3] <http://www.eurobitume.eu/bitumen/what-bitumen>, Accessed 14 February 2014.
- [4] Tasker, N.: Argus media - Global bitumen demand and pricing, 25 - 27 February 2014. <https://www.argusmedia.com/-/media/Files/PDFs/Argus-Events/Europe/2014/Argus-Africa-Bitumen-2014-Nasreen-Tasker.pdf?la=en>, Accessed 15 March 2015.
- [5] Peralta, J., Raouf, M.A., Tang, S., Williams, R.C.: *Bio-Renewable Asphalt Modifiers and Asphalt Substitutes, Sustainable Bioenergy and Bioproducts* (eds. K. Gopalakrishnan, J. H. van Leeuwen and R. C. Brown), London, Springer-Verlag, pp. 89-115, 2012.
- [6] Yang, X., You, Z., Dai, Q., Mills-Beale, J.: Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources, *Construction and Building Materials*, 51 (2014), pp. 424-431, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.017>
- [7] Yang, X., You, Z.: High temperature performance evaluation of bio-oil modified asphalt binders using the DSR and MSCR tests, *Construction and Building Materials*, 76 (2015), pp. 380-387, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.063>

- [8] Fini, E., Kalberer, E., Shahbazi, A., Basti, M., You, Z., Ozer H., Aurangzeb, Q.: "Chemical Characterization of Biobinder from Swine Manure: Sustainable Modifier for Asphalt Binder," *Journal of Materials in Civil Engineering, SPECIAL ISSUE: Energy Efficient and Environmentally Friendly Paving Materials*, 23 (2011) 1, pp. 1506-1513, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000237](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000237)
- [9] Asl, H., Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M.R.: Investigation on physical properties of waste cooking oil – Rejuvenated bitumen binder, *Construction and Building Materials*, 37 (2012), pp. 398-405, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.042>
- [10] Zargar, M., Ahmadinia, E., Asli, H., Karim, M.R.: Investigation of the Possibility of using waste cooking oil as rejuvenating agent for aged bitumen, *Journal of Hazardous materials*, 233-234 (2012), pp. 254 - 258, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.042>
- [11] Lin, P.S., Wu, T.L., Chang, C.W., Chou, B.Y.: Effects of recycling agents on aged asphalt binders and reclaimed asphalt concrete, *Materials and Structures*, 44 (2011), pp. 911-921, <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-010-9675-8>
- [12] Mills-Beale, J., You, Z., Fini, E., Zada, B., Lee, C., Yap, Y.: Aging Influence on Rheology Properties of Petroleum-Based Asphalt Modified with Biobinder, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26 (2014) 2, pp. 358-366, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000712](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000712)
- [13] Fini, E., Al-Qadi, I.L., You, Z., Zada, B., Mills-Beale, J.: Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: characterisation and modification, *International Journal of Pavement Engineering*, 13 (2012) 6, pp. 515-522, <http://dx.doi.org/10.1080/10298436.2011.596937>.
- [14] Mohammad, L.N., Elseifi, M., Cooper, S.B., Challa, H., Naidoo, P.: Laboratory Evaluation of Asphalt Mixtures Containing Bio-Binder Technologies, in *Airfield and Highway Pavement 2013: Sustainable and Efficient Pavements*, Los Angeles, California, 2013., <http://dx.doi.org/10.1061/9780784413005.012>
- [15] Eurostat, [Online]. [Accessed 14 February 2014].
- [16] End of life tyres - a valuable resource with growing potential, *European tyre & rubber manufacturers' association*, 2011.
- [17] Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council, *Official Journal of the European Union*, 2008.
- [18] EN ISO 3838:2004 Crude petroleum and liquid or solid petroleum products - Determination of density or relative density - Capillary-stoppered pycnometer and graduated bicapillary pycnometer methods, 2004.
- [19] EN 1426:2007 Bitumen and bituminous binders - Determination of needle penetration, 2007.
- [20] EN 1427 Bitumen and bituminous binders - Determination of the softening point - Ring and Ball method, 2007.
- [21] EN 12593:2007 Bitumen and bituminous binders - Determination of the Fraass breaking point, 2007.
- [22] EN 13589:2008 Bitumen and bituminous binders - Determination of the tensile properties of modified bitumen by the force ductility method, 2008.
- [23] EN 12697-11:2012 Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 11: Determination of the affinity between aggregate and bitumen, 2012.
- [24] Mwanza, A.D., Hao, P., Xongyonyar, X.: Determination of Mixing and Compaction Temperatures Shift for Asphalt Mastic at Different Type and Content of Mineral Fillers, *International Journal of Civil Engineering and Building Materials*, 2 (2012) 4, pp. 159-166.
- [25] Airey, G.D.: *Rheological characteristics of Polymer Modified and Aged Bitumens*, University of Nottingham, 1997., pp. 3.
- [26] Airey, G.D., Mohammed, H.M., Fichter, C.: Rheological characteristics of synthetic road binders, *Fuel*, 87 (2008), pp. 1763-1775.
- [27] Griffin, R.L., Miles, T.K., Penther, C.J., Simpson, W.C.: Sliding plate microviscometer for rapid measurement of asphalt viscosity in absolute units, in *Road and Paving Materials: Papers Presented at the Second Pacific Area National Meeting*, Los Angeles, California, 1956.
- [28] Lesueur, D.: The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (2009), pp. 42-82.
- [29] Chaala, A., Ciochina, O.G., Roy, C.: Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues: use of the pyrolytic oil as a modifier for road bitumen, *Resources, Conservation and Recycling*, 26 (1999), pp. 155-172.
- [30] EN 13108-1:2006/AC:2008 Bituminous mixtures - Material specifications - Part 1: Asphalt Concrete, 2006.
- [31] Wypych, G.: *Handbook of plasticizers*, Toronto, Ontario: ChemTec Publishing, 2004., pp. 3-5.
- [32] Curtis, C.W., Ensley, K., Epps, J.: *Fundamental Properties of Asphalt-Aggregate Interactions Including Adhesion and Absorption*, Washington, DC, 1993.